

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261666

(P2001-261666A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 7 D 303/27		C 0 7 D 303/27	4 C 0 4 8
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 X
C 0 7 D 301/00		C 0 7 D 301/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-74332 (P2000-74332)

(22) 出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(71) 出願人 000157603

丸善石油化学株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(72) 発明者 大森 秀樹

千葉県市原市旭五所17-11

(72) 発明者 尾崎 和男

千葉県市原市青葉台4-7-4

(72) 発明者 加勢 啓三

千葉県市原市五井6992

(72) 発明者 早▲崎▼ 渉

千葉県市原市惣社4-11-14

(74) 代理人 100086324

弁理士 小野 信夫

Fターム (参考) 4C048 AA01 BB09 CC02 UU05 XX02

(54) 【発明の名称】 芳香族エポキシ化合物の連続核水素化方法

(57) 【要約】

【課題】 高い転化率と高い選択率を実現し、工業的に有利に芳香族エポキシ化合物を連続核水素化する方法を提供すること。

【解決手段】 芳香族エポキシ化合物をルテニウム担持成型触媒を充填した固定床流通式反応器を用いて水素加圧下に連続的に核水素化するに際し、エーテル系溶媒に溶解した原料溶液と水素とを気液上向並流で反応器に流通することを特徴とする芳香族エポキシ化合物の連続核水素化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物のベンゼン環を、ルテニウム担持成型触媒を充填した固定床流通式反応器を用いて水素加圧下に連続的に核水素化するに際し、エーテル系溶媒に溶解した原料溶液と水素とを気液上向並流で反応器に流通することを特徴とする芳香族エポキシ化合物の連続核水素化方法。

【請求項2】 エーテル系溶媒がテトラヒドロフランである請求項1記載の連続核水素化方法。

【請求項3】 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物が、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルまたはビスフェノールFのジグリシジルエーテルである請求項1または2記載の連続核水素化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物を核水素化し、対応する飽和環式のエポキシ化合物を製造する方法に関し、さらに詳しくは、固定床流通式反応器を用いた連続核水素化方法の改良により、反応性および選択性の向上を可能とする工業的に有利な芳香族エポキシ化合物の連続核水素化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】飽和環式のエポキシ化合物、例えば水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルや水素化ビスフェノールFのジグリシジルエーテルは、特にエポキシ樹脂の原料および中間体として有用であり、これらを用いたエポキシ樹脂は一般に芳香族系の樹脂よりも耐候性に優れるという特徴を有する。

【0003】このような飽和環式のエポキシ化合物の製造方法としては、対応する芳香族エポキシ化合物を核水素化する方法が知られており、例えば、米国特許3,336,241号公報にはロジウムまたはルテニウムを不活性な担体に担持した担持触媒を使用して核水素化する方法が開示されている。しかし、この方法は水素化速度が遅く反応に長時間を要したり、あるいは選択性が十分ではなく水素化分解により収率が低下するといった問題点があった。そこで、反応性や選択性の向上を目的に、触媒の改良や添加物の使用といった種々の方法が提案されている（例えば、特開平8-48676号、特開平8-53370号、特開平10-204002号、特開平11-199645号等）。

【0004】しかしながら、上記の従来法において開示された方法は、主として一定容量の反応器に所定量の原料や触媒を仕込んで反応させる回分式の反応形式を採用するものであるため、製造コストの低減および生産効率の向上という観点からは限界があった。すなわち、製造コストを抑え工業的に有利に目的物を製造するために

は、連続式による製造方法が望まれていた。

【0005】一方、一般的に、原料溶液と水素との気液接触を伴う固定床流通式反応装置を用いた水素化反応においては、原料溶液と水素を、触媒を充填した反応器の上方から下方へしたたり落ちるように気液下向並流で流通する方法、いわゆるトリクルベッド法が常用されている。その理由は、下向型の方が圧力損失が少なく、触媒の流動化や磨耗を生じ難いためである。しかし、本発明者らの知見によれば、芳香族エポキシ化合物を原料とする核水素化反応をトリクルベッド法によって行った場合、エポキシ基の開環等の好ましくない副反応が起こり、選択率の低下を招くという問題点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、上記の様な問題点を解決し、高い転化率と高い選択率を実現し、工業的に有利に芳香族エポキシ化合物を連続核水素化する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、芳香族エポキシ化合物を固定床流通式反応器を用いて連続核水素化する場合において、常用のトリクルベッド法ではなく、原料溶液と水素を触媒を充填にした反応器の下方から上方へ気液上向並流にて流通する方法、いわゆるフラッデッドベッド法を採用することにより、副反応を抑制して高選択的に核水素化できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物のベンゼン環を、ルテニウム担持成型触媒を充填した固定床流通式反応器を用いて水素加圧下に連続的に核水素化するに際し、エーテル系溶媒に溶解した原料溶液と水素とを気液上向並流で反応器に流通することを特徴とする芳香族エポキシ化合物の連続核水素化方法である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において核水素化とは、対象となる化合物の分子に存在する置換基は水素化せず、分子を構成するベンゼン環のみをシクロヘキサン環へ水素化することを意味する。

【0010】本発明の核水素化方法は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物（以下、単に「芳香族エポキシ化合物」という）を、ルテニウム担持成型触媒を充填した固定床流通式反応器を用いて、エーテル系溶媒に溶解した原料溶液と水素とを気液上向並流で反応器へ流通するフラッデッドベッド法によって行うものである。

【0011】本発明で使用する固定床流通式反応器を備えた水素化装置としては、特にその仕様等が限定されるものではなく、反応温度、反応圧力および原料溶液の流通速度を制御できるものであれば通常知られているものを使用することができる。

【0012】本発明方法において採用する気液上向並流であるフラッドベッド法は、固定床流通式反応器を用いて連続水素化を行う場合の一般的方法である気液下向並流であるトリクルベッド法、すなわち原料溶液が水素と共に反応器の触媒層にしたり落ちる方法に対し、触媒を充填した反応器を原料溶液で溢れさせるようにして流通する方法である。反応器の底部から導入された原料溶液は、水素と共に触媒層を通して上方へ移動し、反応器の頂上部にレベルが達してから溢れ出ることになる。

【0013】フラッドベッド法において水素化反応を起こすために必要な触媒表面近くでの気液混合は、気泡として触媒層の間を上昇する水素の流れによって行われる。トリクルベッド法に比較すると、フラッドベッド法では触媒が原料溶液で満たされているため触媒のぬれの割合が大きくなり、触媒と原料溶液との伝熱効果に優れた反応温度が均一になるという特徴を有する。本発明ではこのフラッドベッド法の採用により局部加熱による副反応が抑制され、核水素化反応の選択性が高められるものと考えられる。

【0014】本発明方法の出発原料である芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルのジグリシジルエーテルおよびこれらの物質のオリゴマー等があげられる。本発明ではこれらの中でも特に、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFのジグリシジルエーテルが好ましい原料として使用される。

【0015】本発明の水素化触媒にはルテニウム担持成型触媒を使用する。ルテニウム担持成型触媒とは、活性金属種としてのルテニウムを不活性担体に担持し、その後、適当な形状に成型したものである。ルテニウムを担持する担体としては活性炭、シリカ、アルミナ、マグネシアおよびこれらの混合物が例示されるが、特に活性炭とアルミナが好ましい。また、ルテニウムの担持量は一般に触媒重量の0.1~20wt%、好ましくは0.5~10wt%である。担体へのルテニウムの担持は、含浸法、沈殿法等の通常の方法で実施することができる。更に、成型触媒の形状は特に限定されず、ペレット状、球状、棒状等いずれかの形状のものでよい。

【0016】本発明ではこのような触媒を特別な前処理を施すことなく使用することができ、また、水素化用触媒として市販されている上記のような触媒をそのまま使用することもできる。なお、反応器に触媒を充填する際は、触媒の流動化を防止する等の目的で触媒層の上下の空間部分にシリカ、アルミナ、ガラス等の充填材を充填しておくことが好ましい。

【0017】本発明では反応溶媒としてエーテル系溶媒を使用する。エーテル系溶媒の種類は特に限定されないが、水素化反応に対して不活性であり選択率の向上等の効果がみられることから環状エーテル系溶媒、具体的に

はテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジオキソラン等が好ましく、テトラヒドロフランが特に好ましい。

【0018】反応に際しては、あらかじめ芳香族エポキシ化合物をこれらのエーテル系溶媒に溶解した原料溶液を調製する。このときの原料溶液の濃度は特に限定されないが、濃度が高すぎると溶質の析出による導管の閉塞を起こすおそれがあり、逆に濃度が低すぎると生産効率の低下となるため、通常は1~50重量%の範囲が好ましく、2~30重量%の範囲がさらに好ましい。

【0019】核水素化反応における反応温度、反応圧力および原料溶液の流通速度は、十分な原料転化率が得られる範囲であれば特に限定されないが、通常は、反応温度10~150℃の範囲、好ましくは30~60℃の範囲、反応圧力（水素圧）0.5~15MPaの範囲、好ましくは2~10MPaの範囲、原料溶液の流通速度（LHSV）0.2~10/h、好ましくは0.5~2.0/hの範囲が採用される。また、水素の供給量は、原料溶液中の芳香族エポキシ化合物の芳香環を100%核水素化するのに必要な理論吸収量以上であれば特に限定されないが、通常は理論吸収量の1.5~20モル倍を供給することが好ましい。

【0020】本発明の核水素化方法は、以上のような条件をもって行うこと以外には特にその形式が制限されるものではなく、例えば、ループ式の反応装置を使用し反応液を循環して水素化する方法、あるいは二基以上の反応器を縦列に並べて段階的に水素化する方法等を採用して実施することもできる。

【0021】かくして得られた水素化後の反応液からは、通常の蒸留等の手段により溶媒を分離することによりそのまま目的物とする飽和環式エポキシ化合物を得ることができ、また、分離した溶媒は再使用することができる。

#### 【0022】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれらに何ら制約されるものではない。

#### 【0023】実施例 1

内容量700ml、高さ1mの円筒状の反応管に、ルテニウム/活性炭成型触媒（エヌイーケムキャット社製；ルテニウム担持量2wt%、直径1mmの棒状）を200ml充填し、反応管の底部から原料溶液および水素を、所定温度、所定水素圧で供給できるようにした固定床流通式反応装置を作成し、以下の水素化反応を行った。

【0024】ビスフェノールAのジグリシジルエーテルをテトラヒドロフランに溶解し、原料濃度5wt%の原料溶液を調製した。これを45℃に加熱し、供給速度（LHSV）1.0/hで水素と共に反応管へ供給した。このときの水素圧は7MPa、原料に対する水素の

モル比は理論吸収量の1.2倍とした。

【0025】得られた反応生成物について、核水素化率、エポキシ当量およびエポキシ基残存率を分析した結果、核水素化率99.8%、エポキシ当量201（計算値196）、エポキシ基残存率98%であった。

【0026】なお、核水素化率はUV分光光度計276

（計算式）

$$A_2 \times B + A_1 \times (100 - B)$$

エポキシ基残存率＝

$A_1$

$A_1$  = 原料のエポキシ当量

$A_2$  = 完全水素化した場合の理論エポキシ当量計算値

$A_3$  = 反応生成物のエポキシ当量測定値

B = 核水素化率

【0028】実施例 2

原料としてビスフェノールFのジグリシジルエーテルを使用した以外は実施例1と同様にして水素化反応を行った。得られた反応生成物を分析した結果、核水素化率99.8%、エポキシ当量180（計算値177）、エポキシ基残存率98%であった。

【0029】比較例 1

実施例1と同様の反応管および触媒を使用し、原料溶液および水素を反応管の塔頂部からトリクルベッド法で供給できるようにした固定床流通式反応装置を用いた以外は、実施例1と同様にして水素化反応を行った。

【0030】得られた反応生成物を分析した結果、核水

素化率78.2%、エポキシ当量210、エポキシ基残存率93%であった。

【0027】

nmの吸光度により、エポキシ当量は過塩素酸滴定法（JIS-K7236）により測定し、エポキシ基残存率は核水素化率とエポキシ当量の測定値から下記計算式により算出した。

【0031】比較例 2

原料溶液の供給速度（LHSV）を0.3/hとした以外は比較例1と同様にして水素化反応を行った。

【0032】得られた反応生成物を分析した結果、核水素化率95.0%、エポキシ当量217、エポキシ基残存率90%であった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、連続式の反応形式において、高転化率かつ高選択的に芳香族エポキシ化合物を核水素化することができる。従って、エポキシ樹脂の原料等として有用な飽和環式エポキシ化合物を、安価に工業的に有利に製造することができる。

以 上